

ANIONIC CHARGE TYPE SEMITRANSSPARENT COMPOSITE MEMBRANE

Publication number: JP4317732 (A)

Publication date: 1992-11-09

Inventor(s): KATAYAMA SHINTARO +

Applicant(s): TOKUYAMA SODA KK +

Classification:

- international: **B01D71/52; B01D71/82; B01D71/00; (IPC1-7): B01D71/52; B01D71/82**

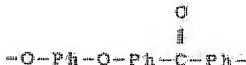
- European:

Application number: JP19910085153 19910417

Priority number(s): JP19910085153 19910417

Abstract of JP 4317732 (A)

PURPOSE:To obtain a composite membrane excellent in fractionating performance over a medium- to low-molecular weight range by forming a thin layer of sulfonation product of polyaryl ether ketone having a specific repeating unit on the surface of a porous membrane having an anisotropic structure. **CONSTITUTION:**The sulfonation product of the polyaryl ether ketone having the repeating unit represented by the structural formula is dissolved in an org. solvent such as methyl alcohol and ethyl alcohol to prepare a membrane forming solution. A porous membrane having an anisotropic structure is immersed in an aq. solution of the filler consisting of a water-soluble, and involatile org. compound such as ethylene glycol, diethylene glycol and glycerol to replace the water contained in the membrane with the filler. By the subsequent evaporation and drying, the porous membrane treated with the filler is obtained. After coating the porous membrane having the anisotropic structure with the aforesaid membrane forming solution, the solution is evaporated to obtain an anionic charge type semitransparent composite membrane. The composite membrane thus obtained is extremely effective for separating biological substance such as protein, peptide and amino acid.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-317732

(43) 公開日 平成4年(1992)11月9日

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

B 01 D 71/52

8822-4D

71/82

8822-4D

審査請求 未請求 請求項の款1 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-85153

(71) 出願人 00003182

徳山曹達株式会社

山口県徳山市御影町1番1号

(22) 出願日 平成3年(1991)4月17日

(72) 発明者 片山 啓太郎

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54) 【発明の名称】 アニオン荷電型半透性複合膜

(57) 【要約】

* 【構成】 風方形構造を有する多孔質膜の表面に、下記

【目的】 中低分子量の領域で且フイオン性の物質に対して分画性に優れ、透水性、耐久性も良好な半透性複合膜を提供する。

式 (A) の繰り返し単位 【化1】

O

||

-O-Ph-O-Ph-C-Ph-

(A)

(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリアリールエーテルケトンのスルホン化合物からなる荷層を形成させたアニオン荷電型の半透性複合膜

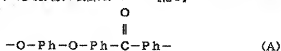
である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 異方性構造を有する多孔質膜の表面に、*

*下記式(A)の繰り返し単位A

【化1】



(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリアリールエーテルケトンのスルホン化物からなる膜層を形成させたアニオン荷電型半透性複合膜

【発明の詳細な説明】

【0001】

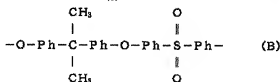
【産業上の利用分野】 本発明は、液状混合物の選択分離、特に同様の分子量を有する電気的中性物質と荷電物質との選択分離に有用なアニオン荷電型半透性複合膜に関する。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】 一般に膜処理による溶液、液体混合物等の液体状態混合物から特定の成分を選択的に透過させて分離、濃縮、精製を行う方法は、省エネルギープロセスであり広く実用に供されている。特に最近、膜処理方法は、食品加工、医薬品工業、水処理などの各種分野に適用されている。

※ 【0003】 このような膜処理法において、中低分子量、即ち分子量が50~2000程度である成分を、個々の分子量を有する液体状態混合物の中から選択的に分離すること（以下、分離ともいう）ができ、さらに同様の分子量であっても荷電の有無により分離ができることされる荷電型半透性膜の開発に対する要望は強く、種々の研究がなされている。そのひとつに、膜に負の電荷を固定したアニオン荷電型半透性膜がある。

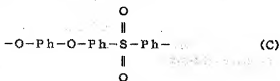
【0004】 従来、アニオン荷電型半透性膜としては、ポリスルホン、ポリエーテルイミド等のスルホン化物を膜素材とした均一膜や不均一膜が知られている。例えば、特開昭50-99973公報及び特開昭51-146379公報には、下記式(B)の繰り返し単位



(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリスルホンのスルホン化物よりなる半透膜を異方性の構造を有する限外濾過膜上に積層させてなる複合半透膜が開示されている。しかしながら、このようなポリスルホンのビスフェノールA部の2つのベンゼン環のうち、いづれか一方がモノスルホン化されたとき、かかるポリスルホンのスルホン化物は理論イオン交換容量が1.9m当量/樹脂gと低く、しかもイオン交換容量が1.5m当量/樹脂g以上となるようにスルホン化反

30 ★応を行った場合は、該スルホン化物が水に対して可溶性の性状を示すため、水系溶液を処理することの多い半透膜としての使用に附えない。また、特公平2-52528号公報では、上記式(B)の繰り返し単位を有するポリスルホンよりなる異方性構造を有する限外濾過膜上に、下記式(C)の繰り返し単位



(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリスルホンのスルホン化物よりなる半透膜を積層させてなる複合半透膜およびその製造方法が開示されている。しかしながら、このようなポリスルホンの2つのエーテルに挟まれたベンゼン環がモノスルホン化されたとき、ポリスルホンのスルホン化物は理論イオン交換容量が2.4m当量/樹脂gであり充分ではなく、しかもイオン交換容量が2.0m当量/樹脂g以上となる

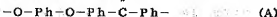
50 ようにスルホン化反応を行った場合は、該スルホン化物が水に対して可溶性の性状を示すため、水性懸液を含む溶液を処理することが多い半透膜として不相当であると明記されている。さらに、これらの複合膜における膜の有するスルホン酸基の効果は、親水性の向上による透過流束の増加に留まっており、膜の固定電荷を利用したイオン性物質の分離を行うまでには至っていない。即ち、

これらの複合膜は、分画性能、透過流量、耐久性等の点でユーザーの要求を満足させていないのが現状である。

【0005】一方、特公昭63-51174号公報にお*

*いては、下記式(A)の繰り返し単位

【化4】



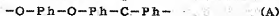
(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリアリールエーテルケトンを濃硫酸にてスルホン化してなる皮膜形成性のスルホン化ポリアリールエーテルケトン樹脂及びその製造方法が開示されている。このようなポリアリールエーテルケトンの2つのエーテルに接まれたベンゼン環がモノスルホン化されたとき、該ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物は理論イオン交換容量が2.6m当量/樹脂gと非常に高く、しかも可成の量の水(例えば、自重の20重量%の水)を含んだ場合でさえもかなりの強度を保有することが特徴として記載されており、限外透過工程における膜素材として着信的に有用であることが言及されている。また、特開平2-237628号公報あるいは特開平3-21333号公報においては、上記した式(A)の繰り返し単位を有するポリアリールエーテルケトンのスルホン化物または該スルホン化物と種々のポリスルホンとの混合物からなる選択透過性膜およびその製造方法が開示されている。いづれもポリアリールエーテルケトンのスルホン化物単独または該スルホン化物と種々のポリスルホンの混合物を非プロトン性有機溶剤であるN、N、二

メチルホルムアミドやN-メチル-2-ピロリドン等に溶解した後に、従来公知の相転換法(キャスト法)により製膜して得られる一枚ものの選択透過性膜である。そのため、これらの選択透過性膜は、選択活性層の緻密化が充分でなく、前記した異方性構造を有する多孔質膜上にポリスルホンのスルホン化物の半透過性膜を積層させた複合化膜よりも、目標とする中低分子量領域での分画性及び溶液の処理速度において劣るという問題がある。

【0006】したがって、本発明の目的は、上記した問題点に鑑み、中低分子量領域での分画性に優れ、なおかつ透水性、耐久性に優れた半透過性複合膜を提供することにある。また、本発明の他の目的は、イオン性の物質を良好に分離し得るアニオン荷電型の半透過性複合膜を提供することにある。

【0007】本発明の課題を解決するための手段は、異方性構造を有する多孔質膜の表面に、下記式(A)の繰り返し単位【化5】



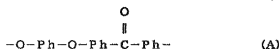
(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリアリールエーテルケトンのスルホン化物からなる薄層を形成させたアニオン荷電型の半透過性複合膜が提供される。

【0008】本発明の複合膜において基材となる多孔質膜は、特に少なくとも一方の表面に厚みが約5μm以下、好ましくは1μm以下の緻密層を有し、かつ内部が多孔性である異方性構造(非対称構造ともいう)であり、一般に限外透過膜に相当する性状を有する分離膜が用いられる。このような多孔質膜の素材は、相転換法により製膜可能な例えば、ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類、ポリイミド類、ポリエーテルイミド類、ポリアミド類、ポリフェニレンオキサイド、ポリベンゾフェニレンオキサイド、ポリベンゾフェニレンスルフィドなどの縮合系高分子、または例えば、酢酸セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリブタジエンなどの重合系高分子、あるいは相転換法とゾルゲル法を組み合わせた方法により製膜可能な例えば、シリカ系、アルミナ系などの無機系セラミックスなどであり、特に制限されない。好ましくは、製膜の容易さから縮合系高分子が用いられ、特に好ましくはポリスルホン類、ポリエーテルイミド類が用いられる。

【0009】膜の形態は、平膜状、チューブラー膜状、キャピラリー膜状、中空系膜状など従来公知のものを、用途に合わせて所望の形態で利用できる。なお、平膜状、チューブラー膜状の場合、補強のバックキング材として、例えば織布、不織布、網などを用いて、機械的強度および寸法安定性に優れた多孔質膜を得ることができ極めて有効である。

【0010】本発明によるアニオン荷電型半透過性複合膜の選択活性層となる薄層は、下記式(A)の繰り返し単位【化6】



(但し、Phはパラフェニレン基)

よりなるポリアリールエーテルケトンのスルホン化合物により形成される。該ポリアリールエーテルケトンのスルホン化合物は、一般に前述の繰返し単位Aを有するポリアリールエーテルケトンを97%以上の濃硫酸に加え、常温にて数時間から数日間、好ましくは1~3日間、緩やかに攪拌することによって得られる。その際、反応開始直後から2から5時間の間は反応容器を氷水等の冷却材を用いて反応温度を0℃以下に保つことにより初期のスルホン化反応の速度を緩め、また反応熱による樹脂の分解を抑えることは、均一なスルホン化合物を得る手法として有効である。また、溶媒となる濃硫酸にクロルスルホン酸等の従来公知のスルホン化試薬を少量混合させることも、樹脂のスルホン化の効率を高める手法として有効である。反応後、得られた粘濁な反応液を水中、あるいは水中に投じた後、洗浄に用いた水が中性になるまで充分に水洗し、濃別することにより、スルホン化ポリアリールエーテルケトン樹脂を得ることができる。原料として用いるポリアリールエーテルケトンは粉末状、シート状あるいはペレット状のいずれでもよいが、スルホン化反応をより効率的に行うためには表面積の大きい粉末状が好ましい。また、原料として用いるポリアリールエーテルケトンの分子量は、5,000~200,000、好ましくは10,000~50,000である。上記した化学式(A)の繰返し単位よりなるポリアリールエーテルケトンにおいて、二つのエーテル基に挟まれた芳香環のすべてがモノスルホン化されたとき、かかるポリアリールエーテルケトンのスルホン化合物の理論イオン交換容量は2.0m当量/樹脂gであるが、本発明において用いるポリアリールエーテルケトンのスルホン化合物は、イオン交換容量が0.5~2.5m当量/樹脂gである。その理由はイオン交換容量が0.5m当量/樹脂g以下の場合、該スルホン化合物は適当な有機溶媒に溶解しないため製膜が著しく困難となり、一方、イオン交換容量が2.5m当量/樹脂g以上の場合、該スルホン化合物は水溶性となるために水性媒体を含む液体を処理することが多い半透膜としての使用に適さないためである。本発明で特に好ましく用いられるポリアリールエーテルケトンのスルホン化合物は、イオン交換容量が1.8~2.3m当量/樹脂gを示すものである。

【0011】本発明においてポリアリールエーテルケトンのスルホン化合物が有するスルホン酸基は、式-SO₃⁻Xで表され、ここでXは水素イオン、金属イオン類または有機イオン類を示す。上記したポリアリールエーテルケトンのスルホン化合物を金属イオン含有水溶液で処理すれば、スルホン酸基を金属塩とすることができる。金属

イオンとしては、例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等の一価イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、バリウムイオン等の二価イオン、あるいはそれ以上の多価の金属イオンである。該スルホン酸基を一個の金属塩にするのは製膜の前後どちらでもかまわないが、多価の金属塩にするのは製膜の後でなければならない。該スルホン酸基を多価の金属塩にするると、イオン架橋構造を形成するため見かけの分子量が増加し、有機溶剤に溶解しない場合が多く製膜が著しく困難となるためである。逆に、製膜後に該スルホン酸基を多価の金属塩にすることにより、膜の分離性および耐久性を向上させることができることが有用である。また、

有機イオン類、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム等の1価の有機イオン類の水溶液で処理することにより、該スルホン酸基を対応するアンモニウム塩とすることができる。このような一価の有機アンモニウム類の水溶液で処理することによりアンモニウム塩となったスルホン酸基を有するポリアリールエーテルケトンは有機溶剤に溶け易くなるため、製膜前にかかる処理を施すことが推奨される。さらに、製膜後に、例えば、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルヘキサレンジアミン等をヨウ化メチル、ヨウ化エチル等の4級化試薬を用いて4級化した1分子中に4級化窒素原子を2つ以上有する多価の有機イオン化合物を水またはヘキサソンの適量な有機溶剤に溶解した溶液で処理することにより、ポリアリールエーテルケトンのスルホン酸基は対応するアンモニウム塩となり、該多価有機イオン化合物により架橋構造を有することになるため、多価の金属塩処理の場合と同様に膜の分離性および耐久性を向上させることができることが有用である。

【0012】本発明によるアニオン荷電型半透膜複合膜は、前記ポリアリールエーテルケトンのスルホン化合物を有機溶剤に溶解して製膜溶液とし、別に予め自融性剤水溶液に浸漬し、乾燥させた異方性構造を有する多孔質膜上に、上記製膜溶液を塗布した後、溶剤を蒸発させることにより製造することができる。

【0013】本発明における製膜溶液を調製するための有機溶剤としては、アルコール類が好適に用いられる。この溶剤は、一般にポリアリールエーテルケトンのスルホン化合物に対する溶解性に優れ、支持膜となる異方性構造を有する多孔質膜を溶解しないからである。上記アル

コール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等を挙げることができる。特にメチルアルコールが前記ポリアリールエーテルケテンのスルホン化合物の溶解性に優れるばかりでなく、高揮発性であるために好ましく用いられる。しかし、用いる前記ポリアリールエーテルケテンのスルホン化合物のスルホン化度および分子量によっては上記アルコール類に溶解しないか、または膨潤するのみの場合もあるが、このようなポリアリールエーテルケテンのスルホン化合物も、上記アルコール類に少量の非プロトン性有機溶剤を添加してなる混合溶媒にはよく溶解する。非プロトン性有機溶剤としては、例えば*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルアセタミド等が好ましく用いられる。かかる混合溶剤において、非プロトン性有機溶剤の混合割合は上記アルコール類100重量部について3重量部以下、特に1重量部以下にするのが好ましい。非プロトン性有機溶剤が3重量部よりも多いときは、製膜溶液を乾燥させた異方性構造を有する多孔質膜上に塗布したとき、この多孔質膜が溶解し、または膨潤し、膜性能の良好な半透性複合膜を得ることが困難となるからである。製膜溶液におけるポリアリールエーテルケテンのスルホン化合物の濃度は、この重合体の形成する薄膜の膜厚にも関係するが、通常、0.01~1.5重量%、好ましくは0.05~5重量%の範囲である。

【0014】製膜溶液が塗布される異方性構造を有する多孔質膜は、予め目詰り処理を行う必要がある。なぜなら、上記の製膜溶液に含まれるポリアリールエーテルケテンのスルホン化合物が、多孔質膜中に浸透しポリアリールエーテルケテンのスルホン化合物を凝固させたとき、多孔質膜中の微孔を閉塞するからである。この目詰り処理は、通常、含水膜として得られる異方性構造を有する多孔質膜を、水溶性であり、かつ不揮発性である有機化合物からなる目詰り剤の水溶液に浸漬し、含水膜中の水と置換し、その後、水を蒸発させて乾燥させることにより行われる。上記の目詰り剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、等の多価アルコール、または、例えば乳酸、ヒドロキシ格酸等のヒドロキシカルボン酸が好ましく用いられる。特に、本発明においては、製膜溶液中のポリアリールエーテルケテンのスルホン化合物を溶解あるいは膨潤させない目詰り剤であるグリセリン、1,4-ブタンジオール、乳酸が好ましく用いられる。目詰り剤水溶液の濃度は、通常1~90重量%の範囲であり、特に10~30重量%の範囲が好適である。

【0015】上記した目詰り剤水溶液に含水状態にある異方性構造を有する多孔質膜を浸漬し、微孔中の水を目

詰り剤水溶液に置換した後、風乾あるいは必要に応じて加熱して水を蒸発させる多孔質膜を乾燥させる。この処理によって、多孔質膜の内部に目詰り剤を存在させ、微孔を収縮させることなく多孔質膜を乾燥状態にすることができる。その際の乾燥温度は特に制限されるものではないが、通常、0~100℃、好ましくは20~80℃である。また、乾燥に要する時間は、通常、1分から10時間であるが、目詰りにより異方性構造を有する多孔質膜の表面の両面において目詰り剤水溶液が、均一に乾燥状態になったことを確認できれば特に制限されない。

【0016】次いで、このような乾燥状態にある異方性構造を有する多孔質膜上に前記製膜溶液を塗布し、溶剤を蒸発除去して、本発明のアニオン荷電型半透性複合膜を得る。多孔質膜に製膜溶液を塗布する方法としては、例えば多孔質膜を製膜溶液上に浮かべる方法、多孔質膜上に製膜溶液を流延する方法、製膜溶液をスプレーする方法、あるいは製膜溶液に一定時間浸漬する方法が挙げられる。次いで、製膜溶液を塗布された多孔質膜は、製膜溶液の溶剤を完全に風乾によりほとんどを蒸発除去した後、必要に応じて加熱によって溶剤を完全に除去する。この加熱温度は、通常150℃以下であり、好ましくは100~120℃である。加熱に要する時間は、特に制限されないが、通常1分から10時間あるいはそれ以上であり、好ましくは5~80分の範囲である。

【0017】本発明により得られるアニオン荷電型半透性複合膜におけるポリアリールエーテルケテンのスルホン化合物に基づく薄膜の厚みは、製膜溶液におけるポリアリールエーテルケテンのスルホン化合物の濃度や、支持膜へのキャスト厚にもよるが、膜の透水速度を高くするには薄い方がよく、膜の機械的強度を高めるには逆に厚い方がよい。したがって、特に制限されるものではないが、通常、0.01~5μmの範囲にあるのが好ましい。

【0018】

【結果】本発明の荷電型半透性複合膜では、膜の表面層に存在するスルホン酸基の負電荷の作用により、分子量あるいは分子径が同程度の荷電分子と非荷電分子とを含有する溶液を透過することにより、該非荷電分子だけが透過し、負に荷電した分子が吸着するとか正に荷電した分子だけが透過し、非荷電分子が吸着するというような分離が可能であるため、例えば蛋白質、ペプチド、アミノ酸等の生物物質の分離において極めて有効である。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例に示す透水性は、東洋濾紙製のバッチ式外縁透過装置（有効膜面積12.5cm²）を用い、純水を用いて操作圧4kg/cm²で測定した流速である。また溶質の透過性は、同じ装置を用いて、同じ操作圧における所定の重量平均分子量を有する単分散

リエチレングリコール (PEG) の水溶液 (濃度 1, 000 ppm) を用いて測定し、この原液の体積が 1/5 に薄した際の阻止率 (%) を下記式で算出した。その*

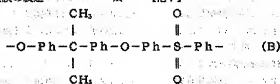
* 際、透過液及び阻止液の濃度は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

$$\text{阻止率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{透過液の濃度 (ppm)}}{\text{阻止液の濃度 (ppm)}} \right) \times 100$$

【0020】実施例 1

(1) 異性性構造を有する多スルホン膜の製造

※ 下記式 (B) の繰返し単位



(但し、Ph はパラフェニレン基)

を有する Udel ポリスルホン (ベレット状、アモコケミカルジャパン製、重量平均分子量 35,000) 30 g、ポリビニルピロリドン K-30 (和光純薬製、重量平均分子量 10,000) 5 g、N-メチル-2-ピロリドン 150 g よりなる混合物を室温において 10 時間攪拌した後、粘度 30 ポイズの溶液を得た。次いで、この溶液をガラス板上に約 300 μm の厚さで流延した後、5℃ の純水に浸漬して凝固させることにより、厚さ約 100 μm のポリスルホン膜を得た。さらに、60℃ の温水に 1 時間の浸漬処理を行った。このポリスルホン膜は、走査型電子顕微鏡により膜の断面の観察を行ったところ、膜の表層部に厚さ約 2 μm の緻密な構造を有する層が確認され、その他の部分はいわゆる指状構造と呼*

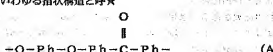
★ ばれる多スルホン膜であった。

【0021】このポリスルホン膜について、純水の透過流量を測定した結果、 $1340 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が 21,000 である PEG の単分散水溶液 (濃度 1,000 ppm) の透過性を測定した結果、阻止率は 99.1% であった。同様に、重量平均分子量が 2,000 である PEG 水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は 5.3% であった。

【0022】(2) ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物の製造

下記式 (A) の繰返し単位

【化 8】



(但し、Ph はパラフェニレン基)

を有するポリアリールエーテルケトン Victrex 450 P (粉末状、住友化学製) 20 g を 97% 濃硫酸 180 g に加え、0℃ にて緩やかに 2 時間攪拌した。その後、温度を 25℃ に上げ、さらに 46 時間緩やかに攪拌し、粘質な反応液を得た。これを水中に徐々に投入してポリアリールエーテルケトンのスルホン化物を凝固させた。水にて洗浄を行い、洗浄液が中性になるまで、繰返し洗浄した後これを蒸留した。その後、風乾し、さらに 60℃ にて減圧乾燥を行った。

【0023】このようにして得られたポリアリールエーテルケトンのスルホン化物は、イオン交換容量が 2.1 mm 当量/樹脂 g であった。

【0024】(3) アニオン荷電型半透性複合膜の製造 上記ポリスルホン膜を目的材としてのグリセリンの 10% 水溶液に (25℃) 1 時間浸漬し、次いで、約 60℃ の乾燥器内で 80 分間乾燥させた。次いで、上記ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物をメチルアル

コールに溶解して、1.0 重量% に調製し、この溶液を上記ポリスルホン膜上に約 100 μm の厚みに塗布した。これを室温にて放置し、ほとんどの溶剤が蒸発したことを確認した後、60℃ の温度に 5 分間加熱して、本発明によるアニオン荷電型半透性複合膜を得た。この得られたアニオン荷電型半透性複合膜は、走査型電子顕微鏡により膜の断面を観察した結果、ポリスルホン膜の緻密層上に厚みが約 1 μm であるポリアリールエーテルケトンのスルホン化物の薄層が観察された。

【0025】このアニオン荷電型半透性複合膜について、純水の透過流量を測定した結果、 $48.5 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が 2,000 である PEG の単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は 99.0% であった。同様に、重量平均分子量が 9600 である PEG 水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は 92.3% であった。

【0026】実施例 2

実施例1において、目録め剤水溶液として3.0%グリセリン水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にしてアニオン荷電型半透性複合膜を得た。

【0027】この半透性複合膜について、純水の透過流量を測定した結果、 $49.8 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.6%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は91.6%であった。

【0028】実施例3

実施例1において、目録め剤水溶液として1.0%乳酸水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にしてアニオン荷電型半透性複合膜を得た。

【0029】この半透性複合膜について、純水の透過流*

表1

溶媒種	製膜溶媒濃度 (重量%)	純水透過流量 ($\text{l/m}^2 \cdot \text{hr}$)	重量平均分子量 960のPEG 阻止率 (%)
メチルアルコール	0.5	53.6	88.2
	2.5	46.2	91.5
	5.0	43.1	91.5
	10.0	40.2	92.1
エチルアルコール	0.5	54.2	89.9
	1.0	48.9	90.5
	2.5	46.1	92.3
	5.0	42.3	92.6
n-プロピルアルコール	0.5	52.0	88.2
	1.0	49.2	90.1
	2.5	47.5	92.3
	5.0	43.1	92.3
iso-プロピルアルコール	0.5	53.2	89.6
	1.0	49.2	91.3
	2.5	47.3	91.6
	5.0	44.3	92.2
—— (比較例) ——		1298.6	2.6

【0031】実施例5

実施例1で得たアニオン荷電型半透性複合膜について、その負電荷の効果調べるために、カチオン性物質である4級アンモニウム塩及びアニオン性物質である有機酸

* 束を測定した結果、 $48.7 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.3%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は91.2%であった。

【0030】実施例4

実施例1において、製膜溶液における溶媒種及びポリアリールエーテルケトンのスルホン化物の濃度を種々変化させた以外は、実施例1と同様にしてアニオン荷電型半透性複合膜を得た。このようにして得られたそれぞれのアニオン荷電型半透性複合膜について、その膜性能を表1に示す。なお、表1中の (比較例) は、実施例1において製造したポリスルホン膜のものである。

【表1】

の水溶液 (濃度1000ppm) の透過試験を行った結果を表2に示す。

【表2】

表2

	溶 質	分子量	溶液のpH	阻止率(%)
カ	テトラメチルアンモ	110	5.7	0.2
チ	ニウムクロライド			
オ	テトラニルアンモ	166	5.6	0.6
ン	ニウムクロライド			
性	テトラプロピルチアル	222	5.6	1.2
物	モンニウムクロライド			
質	テトラブチルアンモ	278	5.5	2.0
	ニウムクロライド			
ア				
ニ	乳 酸	90	2.1	88.5
オ	こ ほ く 酸	118	3.2	91.2
ン	リ ん ご 酸	134	3.4	92.2
性	酒 石 酸	150	3.6	94.5
物	く え ん 酸	182	3.7	96.1
質				

【0032】実施例6

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を0.1Nの塩化ナトリウム水溶液に室温で2時間浸漬し、イオン交換反応により、該膜の有するスルホン酸基の対イオンを水素イオンからナトリウムイオンに変えた。次いで、純水で充分に洗浄した。

【0033】この膜について、純水の透過流量を測定した結果、 $49.8 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は97.6%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は92.6%であった。

【0034】実施例7

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を0.1Nの塩化カルシウム水溶液に室温で2時間浸漬し、イオン交換反応により、該膜の有するスルホン酸基の対イオンを水素イオンからカルシウムイオンに変え、イオン架橋させた。次いで、純水で充分に洗浄した。

【0035】この膜について、純水の透過流量を測定した結果、 $50.2 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は99.2%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は95.5%であった。

【0036】実施例8

実施例7において得たカルシウム型のアニオン荷電型半透性複合膜をメチルアルコールに室温で2時間浸漬した。次いで、純水で充分に洗浄した。

【0037】この膜について、純水の透過流量を測定し

た結果、 $48.5 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.2%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は92.5%であった。

【0038】実施例9

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を0.1Nの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に室温で2時間浸漬し、イオン交換反応により、該膜の有するスルホン酸基の対イオンを水素イオンからテトラメチルアンモニウムイオンに変えた。次いで、純水で充分に洗浄した。

【0039】この膜について、純水の透過流量を測定した結果、 $47.5 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.8%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は92.3%であった。

【0040】実施例10

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を0.2モルのN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンと0.1モルのヨウ化メチルを1Lの水に溶解させた水溶液に室温で2時間浸漬し、イオン交換反応により、該膜の有するスルホン酸基を該4級化有機イオンでイオン架橋させた。次いで、純水で充分に洗浄した。

【0041】この膜について、純水の透過流量を測定した結果、 $49.5 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透

通性を測定した結果、阻止率は99.4%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は94.6%であった。

【0042】実施例11

実施例10において得た4級化有機イオンによるイオン架橋構造を有するアニオン荷電型半透過性複合膜をメチルアルコールに室温で2時間浸漬した。次いで、純水で十分に洗浄した。

【0043】この膜について、純水の透過流量を測定した結果、 $49.81/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.9%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は91.7%であった。

【0044】実施例12

実施例1において得たアニオン荷電型半透過性複合膜について、その耐熱性を調べるために、95℃の熱水中に30分間浸漬し、純水の透過流量および重量平均分子量960のPEGの阻止率を測定した。さらに、同様の処理を繰り返して、同様の膜性能の測定を行った。その結果を表3に示す。

【表3】

表3

	純水透過流量 ($1/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)	重量平均分子量 960のPEG 阻止率 (%)
未処理	48.5	92.3
1回目	48.4	91.2
2回目	48.6	92.5
3回目	48.7	93.1
4回目	49.0	91.6
5回目	47.9	91.9
6回目	49.1	92.6
7回目	48.2	91.6
8回目	48.6	92.8
9回目	49.1	91.5
10回目	48.9	92.4

【0045】実施例13

実施例1において得られたアニオン荷電型半透過性複合膜の耐酸性を調べるために、25℃の0.5N塩酸に2日間浸漬した。次いで、純水で十分に洗浄した。

【0046】この膜について、純水の透過流量を測定した結果、 $47.91/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.6%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は91.8%であった。

【0047】実施例14

実施例1において得たアニオン荷電型半透過性複合膜を25℃の耐塩基性を調べるために、0.5N水酸化ナトリウム水溶液に2日間浸漬した。次いで、純水で十分に洗浄した。

【0048】この膜について、純水の透過流量を測定した結果、 $48.61/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.9%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は91.2%であった。

【0049】比較例1

スルホン化ポリアリールエーテルケテンの半透過膜を特開平2-23768公報に記載の方法に準じて製造した。すなわち、前記の式(A)の繰り返し単位よりなるポリアリールエーテルケテン18gを97%濃硫酸に加え、常温にて48時間緩やかに攪拌しながら反応させ、次いでこの反応液を水中に投入して、樹脂分を凝固させ、洗浄液が中性になるまで十分に洗浄し、50℃にて乾燥させた。このようにして得られたポリアリールエーテルケテンのスルホン化物はイオン交換容量が1.6ミリ当量/樹脂gであった。次いで、該ポリアリールエーテルケテンのスルホン化物をN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、樹脂の濃度が20重量%の均一な製膜溶液を得、これをガラス板上に180μmの厚さに流延し、直ちに常温の塩化ナトリウム10重量%水溶液に浸漬し、膜を得た。

【0050】この膜について、純水の透過流量を測定した結果、 $38.91/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は59%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は32%であった。

【0051】比較例2

前記した式(B)の繰り返し単位を有するポリスルホンからなる異方性構造を有する限外透過膜の表面に、前記した式(C)の繰り返し単位を有するポリスルホンのスルホン化物よりなる均質な半透過膜を積層させた複合半透過膜を特開平2-52528公報に記載の方法に準じて製造した。

【0052】すなわち、まず式(C)の繰り返し単位よりなるポリスルホンを製造するために、ヒドロキノ13.2gを攪拌器、窒素ガス導入管、水抜き管及び温度計を備えたフラスコに入れ、これにスルホン100m1とキシレン50m1を加えた。マントルヒーターによる加熱下で攪拌しながら、150℃で1時間還流を行い、この際、水約3m1を抜き出した。次いで、温度を110℃まで下げ、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン34.5gと炭酸カリウム20.7gを加えて重合反応を開始した。155℃で50分間還流した後、50

17

分間の間に水を抜きながら、200℃まで昇温し、さらに、200～215℃で30分間還流を続けた。この反応の間に抜き出された水量は3.6mlであった。次いで、反応液にスルホン80mlを加え、100℃まで降温し、ジクロロメタン20mlを加えた。このようにして得た反応混合物を純水中に投じて、ポリスルホンを凝固させ、一晩放置した。これを濾別し、ミキサーで粉碎し、純水とイソプロピルアルコールで洗浄した後、80℃の温度で6時間乾燥した。上記のようにして得た繰り返し単位Cよりなるポリスルホン10gを97%濃硫酸80mlに加え、常温にて4時間緩やかに攪拌しながら反応させ、次いでこの反応液を水中に投入して、樹脂分を凝固させ、洗浄液が中性になるまで充分に洗浄し、50℃にて7時間真空乾燥させた。このようにして得られたポリスルホンのスルホン化率はイオン交換容量が1.9m当量/樹脂gであった。

【0053】また一方で、実施例1で得た式(B)の繰り返し単位を有するポリスルホンからなる異方性膜外被覆膜を80℃の温水中に1時間浸漬した後、25℃で10重量%の1,4-ブタンジオール水溶液に1時間浸漬し、次いで、約60℃の乾燥器中に5分間放置して乾燥させた。

表4

物質	分子量	溶液のpH	阻止率(%)
カテトラメチルアンモニウムクロライド	110	5.7	21.5
オテトラエチルアンモニウムクロライド	166	5.6	25.4
性テトラプロピルアンモニウムクロライド	222	5.6	27.4
質テトラブチルアンモニウムクロライド	278	5.5	29.5
アニラニル酸	90	2.1	60.4
オコハク酸	118	3.2	68.5
ンリンド酸	134	3.4	67.2
性酒石酸	150	3.6	69.3
物クエン酸	182	3.7	71.2

18

【0054】上記した式(C)の繰り返し単位を有するポリスルホンのスルホン化物をエチレングリコールモノメチルエーテル溶解し、1.0重量%の均一な製膜溶液を得、これを式(B)の繰り返し単位を有するポリスルホンからなる異方性膜外被覆膜上に塗布し、室温にて放置して、ほとんどすべての溶剤を蒸発させて除去した後、60℃で5分間加熱して、アニオン荷電型半透性複合膜を得た。

【0055】このアニオン荷電型半透性複合膜について、純水の透過流速を測定した結果、19.71l/m²・hrであった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は92.6%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は82.8%であった。

【0056】比較例3

比較例2で得られたアニオン荷電型半透性複合膜について、その負電荷の効果を調べるために、カチオン性物質である4級アンモニウム塩及びアニオン性物質である有機酸の水溶液(濃度1000ppm)の透過試験を行った結果を表4に示す。

【表4】